⑲ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

[®] 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-62545

1 Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)2月27日

G 03 C

Z

8910-2H 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

◎発明の名称 写真用処理剤組成物

②特 願 平2-174695

②出 願 平2(1990)7月2日

個発 久 世

哲 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

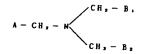
创出 願 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

1. 発明の名称

写真用处理剂组成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式で示される化合物の少なくとも一つ を含むことを特徴とする写真用処理剤組成物。 一般式



B , , B , は各々、 A , X 又は - CH , OHを表す。ただ し、 X は - COOM, - PO, M;を表し、 M は水素原子、 アルカリ金属原子又はカチオンを表す。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、露光済みのハロゲン化銀写真感光材 料を処理する、写真用処理剤組成物の改良に関す るものである。更に詳しくは、有害な作用をする

金属イオンを封鎖するため、写真用として新規な キレート剤を含有させた写真用処理剤組成物の改 良に関するものである。

(発明の背景)

一般に、露光済みのハロゲン化銀写真感光材料 を処理して画像を得るためには、現像液、定着液 をはじめとして、各種の処理液による処理が必要 である。珠にカラー画像を得るためには、更に多 くの処理工程が必要である。これらの処理に際し て用いられる処理液は、多数の成分を含んでいる から、その調製の時用いる水の中にカルシウム、 マグネシウム、鉄などの金属イオンが含まれてい ると、これらと反応して沈殿やスラッジを生する。 そして自動現象処理機に付属しているフィルター の目づまりを起したり、或いは処理中の写真感光 材料面に付着して汚染を生ずる等の欠点があった。 又、処理液の興製の豚純水を用いてこれを訪いて も、写真感光材料から処理中に金属イオンが輸出 したり、前の処理工程から金属イオンが持ち込ま れたりするため、処理液中の洗剤やステッジの平

特開平4-62545 (2)

生を完全に防止するのは甚だ困難であった。更に、 処理液中に含まれている各種成分中のあるものは、 金属イオンの作用によりその酸化や分解が促進さ れ効力を失うため、この処理液で処理すると、カ プリの発生や感光度の低下を来す等の欠点があっ た。処理液に対する金属イオンの好ましくないこ れらの作用を防止するため、金属イオンを封鎖す るいわゆるキレート剤を写真処理剤組成物中に振 加配合することが提案され実用されている。例え ば、英国特許520.593号によって提案されたヘキ サメタリン酸ナトリウムのようなポリリン酸塩、 米国特許 321,445号によって提案されたアルキリ デンジホスホン酸、米国特許3,201,246号で提案 されたアミノポリメチレンホスホン酸及びエチレ ンジアミン四酢酸で代表されるアミノポリカルポ ン酸などを挙げることができる。しかしながら、 これらのキレート剤を配合した場合も、実用上は 種々欠点があって満足し得ないのが実情である。 即ち、ポリリン酸塩は金属イオン封鎖力が小さく、 重金属イオンに対しては特に弱いため実用に供し

のため写真感光材料から溶出したカルシウム等の 金属イオンも蓄積量が増加する傾向にある。

又、写真用の素材に用いられる原材料も、コスト低減の目的から、より低いグレードの安価なものが用いられる傾向にあり、金属イオンの写真用処理液に蓄積される量は増加の一途にある。

このため、近年では従来の技術をもってしては 抑えきれない状況となってきつつある。

更に近年、地球環境保護の立場から生分解性の 良い素材の使用が望まれてきているが、従来キレ 一ト剤として最も良く用いられてきたエチレン アミン四酢酸やジェチレントリアミン五酢酸は、 殆ど生分解しないことが知られており、一部地域 では使用規制の動きさえある。しかるに、本発明 のキレート剤は、生分解性が極めて優れており、 この意味で極めて優れた素材でもある。

〔発明の目的〕

本発明はこれらの問題を解決するためになされたもので、第1の目的は、金属イオンの存在による沈澱やスラッジの発生がない、安定な処理液が

得ない。アルキリデンジホスホン酸は、カルシラウムイオンとナトリウムイオンとがある濃度現現を発生して、自じ、カルシラウムイオンとがある濃度現の現象を発生して、サリカルの表で、カーリス・カー・ファボリカー・ファボリカー・ファボリカー・ファボーンを含むカラー・現像では、金属イオカーののないで、カランを含むカラー・ファミンを分解し、かり、では、現象主薬の酸化をは、カブリを起すなる。

以上のように、従来提案されたキレート剤はいずれも何等かの欠点があり、写真用処理剤組成物に用いて充分満足する効果が得られていないのが実状である。更に、近年の低公害化等の社会環境的要請及び低コスト化等の経済的要請から写真用処理液の補充量は益々低減される傾向にあり、こ

得られる写真用処理剤組成物を提供するにある。

第2の目的は、自動現像処理機により処理を行う際、長期に互って安定な処理ができ、付属のフィルターの目詰まりを起さない写真用処理利組成物を提供するにある。

第3の目的は、生分解性に優れ、地球環境の保護に適した写真用処理剤組成物を提供するにある。

又、 その他の目的は以下の明細文の中から自ら 明らかとなろう。

〔発明の構成〕

本発明者は前記目的を選成するため研究の結果、多数のキレート剤のうち後記一般式に示す化合物を使用するときは、前記問題点が有効に改善し得る写真用として新説なキレート剤を見い出し、本発明を完成したものである。

本発明の写真用処理剤組成物は下記一般式で示される化合物の少なくとも一つを含有するものである。



______ 式中、_A_は_= CH. CH.OH又は.=_CHCH.OHを表し、・

B 1. B 1は各々、A . X 又は - CH 10Hを表す。ただ
し、 X は - COOM. - PO 1 M 1を表し、 M は水栗原子、
アルカリ金属原子(例えばナトリウム、カリウム、
リチウム)又はカチオン(例えばアンモニウム、
メチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム等)
を表す。

次に、本発明において好ましく用いられる前記 一般式で示される化合物の例を挙げるが、本発明 に用いる化合物がこれらに限定されるものではない。

A - 1

A - 7

COOH (HOCH *CH)* N

上記一般式で示される化合物は一般に知られて いる方法で合成することができる。

上記化合物の中でも特にA-1及びA-2が、本発明の目的の効果の点から特に好ましく用いられる。

これらの化合物を写真用処理剤組成物中に配合する量は、仕上り処理液10当たり0.1~50g、肝ましくは0.5~10g加えることによって良好な結果が得られる。配合に際しては、2種以上の前記一般式で示される化合物を用いてもまく、又他ののよりと共に分合には、処理液を調製するとき他の成分と共に分合には、処理液をするよい、し、変いは濃厚液キットの中に配合してもよい。

本発明の写真用処理剤組成物は、ハロゲン化銀写真感光材料を処理するためのあらゆる処理液に

A - 2

A - 4

A - 5

A - 6

(KOOCCHCH*)*N

選用することができる。例えば、一般の無白用現像液、リス用伝染現像液、カラー用発色酸液、 環白液、定着液、酸白定着液、停止液、硬酸液、 安定液、カブリ液及び調色液等が挙げられるが、 これらに限定されるものではない。又、本発明の 可になるものではない。水発明の 可に、カラーフィルム、カラーの 面紙、一般用風白フィルム、メ線用フィルム等のの 即用リスフィルム及びマイクロフィルム等にの のハロゲン化級写真感光材料の処理に使用する ことができる。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明の実施版様がこれに限定されるものではない。

実 施 例]

写真用処理剤組成物として、下記組成のカラー 印画紙用現像液を調製した。

炭酸カリウム

30 g

臭化カリウム

5 **e** g

塩化カリウム

1.28

 ジェチレングリコール
 58

 亜板酸カリウム
 (0.58

 ヒドロキシルアミン硫酸塩
 18

 ペンジルアルコール
 28

 3・メチル・4・アミノ・N・エチル・N・(β・メタンスルホンアミドエチル)アニリン硫酸塩
 6.08

 水酸化カリウム
 1.48

 蛍光増白剤(チノバールSFP)
 2 8

 水にて12 に仕上げ、水酸化カリウム及び20%

 硫酸を用いてpH 10.1に調整した。

上記現像液を試料(A)とし、これに前記例示化合物 A-1 を2g/4の割合で加えたものを試料(B)とした。同様の例示化合物 A-2 を2g/4 加えたものを試料(C)、ヘキサメタリン酸ナトリウム(HMPと略す)を2g/4 加えたものを試料(D)、1・ヒドロキシエチリデン・1・1・ジホスホン酸(HEDPと略す)の60% 裕液を3・3g/4を加えたものを試料(E)、エチレンジアミン四酢酸(EDTAと略す)を2g/4加えたものを試料(F)及びニトリロトリメチレンホスホン酸(NTPと略す)を2g/4

厚み0.040mmの被覆層を設けたものを用いた。この支持体表面のポリエチレン被覆面上にコロナ放電による前処理を施した後、下記各層を類次盤布した。

第1層:

........

臭化銀0.3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる
胃感性ハロゲン化銀乳剤層で、酸乳剤はハロゲン
化銀1モル当たりゼラチン340gを含み、ハロゲン
化銀1モル当り下記の増感色素(皿)を2.5×10-*
モルを用いて増感され(溶解としてイソブロビル
アルコールを使用)、ジブチルフタレートに溶解
して分散させた2.5・ジ・t・ブチルハイドロキノン2
00mg/m²及びイエローカブラーとして下記構造の(Y
ー1)をハロゲン化銀1モル当たり2.0×10-*モル
含み、銀量280mg/m²になるように堕布されている。
第2層:

ジブチルフタレートに溶解して分散されたジ・t・オクチルハイドロキノン290mg/m²、紫外線吸収剤 として2-(2'-ヒドロキシ・3'.5'-ジ-t・ブチルフェ ニル)ペンソトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ・5'-

加えたものを試料(G)とし7種の試料を作成した。 各試料は加えた物質によりpHが変化している ので、水酸化カリウム又は希読融を用いて、pH をそれぞれ10.1となるよう調整し、次の各実験を 行った。各実験の結果は最後にまとめて示す。 実験-1

上記の現像液試料(A)~(G)に、第2鉄イオン
1.5ppmと銅イオン0.5ppmをそれぞれ抵加し、35℃で7日間放置した後、ヒドウキシルアミンを定量分析し、その減少率を求めた。

実験 - 2

ボリエチレンコート抵支持体上に下記の各層を、 該支持体例より順次強布し、感光材料を作製した。 尚、ボリエチレンコート低としては、平均分子 量100,000、密度0.95のポリエチレン200重量部と 平均分子量2.000、密度0.80のポリエチレン20重 量部を混合したものにアナターゼ型酸化チタンを 7.0重量%添加し、押し出しコーテイング法によっ て置量180g/m¹の上質低表面に厚み0.035mmの被覆 層形成させ、裏面にはポリエチレンのみによって

t・ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2′ヒドロキシ・3′-t・ブチル・5′メチルフェニル)・5-クロロベンゾトリアゾール及び2-(2′ヒドロキシ・3′.5′・ジ・t・ブチルフェニル)・5-クロロベンゾトリアゾールの混合物(1:1:1:1) 220mg/m²を含有するゼラチン層でゼラチン1900mg/m²になるように動布されている。

第 3 層 :

臭化銀 0・4モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる 緑感性ハロゲン化銀乳剤層で酸乳剤はハロゲン化 銀 1 モル当りゼラチン 420gを含み、ハロゲン化銀 1モル当り下記構造の増感色素(1)2・5×10・モルを用いて増感され、ジブチルフタレートとトリクレジルホスフェート 2 : 1 よりなる 密剤に溶解 した 2・5・ジ・t・ブテルハイドロキノン及びマゼンタカブラーとして下記構造の(Mー1)をハロゲン化銀1モル当り1・6×10・1モル含有し、銀量 200m 8/m²となるように堕布されている。なお、酸化防止剤として 2・2・4・トリメチル・6・ラウリルオキシ・7・t・オクチルクロマンをカブラー1 モル当り0・30 モル瓜加した。

第 4 層 :

ジオクチルフタレートに招解し分散されたジ・t・オクチルハイドロキノン30mg/m*及び紫外線吸収 別として2・(2'-ヒドロキシ・3'.5'・ジ・t・ブチルフェニル) ベンソトリアゾール、2・(2'-ヒドロキシ・5'・t・ブチルフェニル) ベンソトリアゾール、2・(2'-ヒドロキシ・3'・でブチルで5ケーヌーチルフェニル)・5・クロロベンソトリアゾール及び2・(2'-ヒドロキシ・3'.5'・ジ・t・ブチルフェニル)・5・クロロベンソトリアゾールの混合物(2:1.5:1.5:2) 450mg/m*を含有するゼラチン層であり、ゼラチン1900mg/m*になるように勤布されている。

第 5 層 :

具化銀0.3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる 赤感性ハロゲン化銀乳剤脂で、 該乳剤はハロゲン 化銀1モル当たりゼラチン450gを含み、ハロゲン 化銀1モル当り下記構造の増感色素(B)を2.5× 10⁻¹モルを用いて増感され、ジプチルフタレート に溶解して分散された2.5-ジ-t-ブチルハイドロ

增感色素 []]

増感色素 〔Ⅱ〕

堆感色素 (皿)

キノン150mg/m²及びシアンカブラーとして下記機 造の[C -]] をハロゲン化銀] モル当たり 3.3× 10⁻¹モル含有し、銀量 280mg/m²になるように堕布 されている。

第 6 層 :

ゼラチン層であり、ゼラチンを700mg/m²となるように飲布されている。

各感光性乳料度(第1、3、5 層)に用いたハロゲン化銀乳剤は特公昭 46-7772号に記載されている方法で調製し、それぞれチオ張酸ナトリウム 5 水和物を用いて化学増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6・メチル・1.3.3a.7-テトラザインデン(ハロゲン化銀1モル当たり2.5g)、硬膜剤としてビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル(ゼラチン1g当り10 mg) 及び蓋布助剤としてサポニンを含有せしめた。

Y - I

M - I

c - 1

以上のようにして作ったカラー印面紙に、感光 計を用いて白色階段電光を与えた後、実験 1 で 7 日間放置した後の現像液試料 (A)~(G)をそれぞ れ用いて、次の工程に従って発色現像処理を行っ t .

			処理工	程	湿度(℃)	時間(炒)
(1)	発色現	徽	35	45
(2)	震白定	着	35	45
(3)	水	洗	35	90
C	4)	乾	燥	60~80	30

使用した張白定着液の組成は下記の通りである。

t	用	L	た	茯	白	定	*	掖	Ø	鞋	灰	11	r		5 0.	266	"		•,	•
	ı	4	L	ッ	ジ	7	ξ	ン	79	酢	駿									4 &
	亜	硫	政	7	ン	ŧ	=	2	7	(5	0 :	% :	F	液)				3	3 O = 4
	Ŧ	*	砆	酸	7	ν	ŧ	<u>:</u>	ゥ	7	C	7 0	%	溶	液)			1	40=4
	7	ン	ŧ	=	ゥ	4	C	289	ж ;	F	液)							;	30 a 4
	_	4	L	ン	ジ	7	į	ン	29	in	M	1	ŧ (m) :	+ 1	·	ゥ	٨	70
	水	ı	7																	1 2

上記発色現像処理を終ったものについて、PD A 65型光電濃度計(コニカ株式会社製)を用いて 未露光部ブルー反射濃度のカブリ濃度を測定した。 実験-3

現像被試料(A)~(G)にそれぞれカルシウムイ オン200ppmとナトリウムイオン3200ppmとを加え、

沈澱の発生もないことがわかる。

一方、比較の試料(E)においては、ヒドロキシ ルアミンの分解抑制とカブリ発生についてはある 程度効果があるものの、金属イオンの存在による 沈澱発生には全く効果がなく使用に耐えない。 ` 夏に比較試料(F)は、沈澱発生に対しては本発 明に用いるキレート利同様効果があるが、ヒドロ キシルアミンの分解を促進し、署しいカブリを発 生 し 使 用 に 耐 夫 な い 。 試 料 (A) . (D)及 び (G) も 、 ヒドロキシルアミンを分解しカブリを生じる上、 金属イオンの存在による沈澱発生防止力も弱く、 実用に遭しないものである。

実施例2

写真用処理剌組成物として、下記組成のリパー サルフィルム用第1現像液(無白現像液)を調製し t. .

•	
亜 硫 敵 カ リ ウ ム (50% 帯 液)	45=4
臭化ナトリウム	2.28
	1.0 s
チオシアン散ナトリウム	2
我 化 カ リ ウ ム	3 = 8

室温で7日間放置し沈貴の発生状況を観察した。 以上の実験1~3の結果をまとめて表1に示す。

去 1

試料No.	キレート剤	実験 l 減少率	実験 2 カプリ	実験 3 沈政発生	備 考	
	(2g/g)	(%)	後度	状 況		
(A)	未适加	52	0.08	×××	比較例	
(B)	例示化合物(A-1)	20	0.01	0	本発明例	
(c)	例示化合物(A-2)	25	0.02	0	".	
(D)	нмР	48	0.08	××	比較例	
(E)	HEDP	26	0.02	×××	"	
(F)	EDTA	82	0.14	0	"	
(G)	NTP	80	0.13	×	"	

(注) 実験3において、

〇は沈穀発生が全くないことを示し、 ×の数が多いほど抗穀発生の多いこと を示す。

上表の結果が示すように、本発明による現像液 試料(B)及び(C)はヒドロキシルアミンの分解が 少なく、カプリも少なく金属イオンの存在による

ジェチレングリコール	20=4
1-フェニル・3-ピラゾリドン	
(フェニドン商品名)	0.60 #
ハイドロキノン	6.0s
炭酸カリウム	28.2s
水散化カリウム	2 - 8 s
+	10 とする

水にて 上記現像被を試料(H)とし、これにエチレンジ アミン四酢酸(EDTAと略す)を2g/gの割合で加 えたものを試料(I)とした。同様に例示化合物 A — 1 を 2 g/l の割合で加えたものを試料(J)、エ チレンジアミン四メチレンホスホン酸(EDTP と略す)を28/8 を加えたものを試料(K)とし計 4種の試料を作成した。各試料は、水酸化カリウ ム又は20% 硫酸を用いて、 pHが9.90となるよう調

以上の各試料に、第2鉄イオンを2.5ppm及びカ ルシウムイオンを 220ppm 抵加し、 35℃で 7 日間保 存した後、定量分析を行ってフェニドンの減少率 を測定し、又沈毅の発生状況を観察した。

得られた結果を表2に示す。

表 2

試料 No.	キレート剤	フェニドン 英少率(%)	沈黄発生状况	備考
(H)	未透加	40	×××	比較例
(1)	EDTA	76	0	"
(1)	例示化合物(A・1)	14	×	本発明例
(K)	EDTP	57	×	比較例

(住) 裏中〇は全く沈麗発生のないもの、×の 多い程沈異発生の多いことを示す。

上表の結果が示すように、比較試料(1)は金属 イオンの存在による沈澱の発生を有効に防止する ものの、現像主奏であるフェニドンの分解を促進 させる。一方の比較は料(H)及び(K)はフェニド ンの分解に効果がないか、あるいは少なく、沈澱 発生防止にも余り効果がない。これに反し、本発 明に用いるキレート剤を含む試料(1)は、沈澱発 生を有効に防止すると共に、フェニドンの分解も 良好に抑制していることがわかる。

灾施佣3

又は酢酸を用いて、足着液についてはpH 6.8、農 白定着液についてはpH 7.1となるよう調整し、そ れぞれの液にカルシウムイオンを200ppa数加した。

これを放置したとき、何も加えない比較用のも のは定着液及び原白定着液のいずれも甚だしい沈 最を生じたが、 例示化合物 A - 1 ~ A - 6 添加の ものは何等沈毅が発生しなかった。

突施例 4

写真用処理剤組成物として、下記組成の安定液 (水洗代替安定液とも呼ぶ。) を調整し、実施例3 で用いた課白定着液を10%添加し、硫化による浮 遊物の発生防止効果を試験した。

5・クロロ・2・メチル・4・イソチア

アンモニア水(28%)

ゾリン・3・オン	0.02 g
2-メチル・4-イソチアゾリン・3・オン	0.02 &
エチレングリコール	1.0g
2・オクチル・4・イソチアソリン・3・オン	0.01g
ベンゾトリアゾール	1 g

写真用処理剤組成物として、下記組成の定着液 と原白定着液とを調製し、雨液について金属イオ ンによる沈貴発生に対する例示化合物の効果を試 験した。

定着液,

7	オ	H	鬾	7	ン	ŧ	=	ゥ	4	200s
亜	Ħ	政	7	ン	ŧ	Ξ	ゥ	٨		20 g
¥	9		亜	茯	助	カ	IJ	ゥ	٨	10 g
水	ĸ	τ								 10 2 7 3

独自定量流

水にて

ı	チ	レ	ン	ジ	7	į	ン	29	m	酸	ĸ	* ()			
7	ン	ŧ	=	ゥ	٨											60 g	
亜	Æ	臌	7	ン	ŧ	=	ゥ	•	(4	0 9	6	裔	液)		20 • ₽	
+	#	Ħ	駁	7	ン	ŧ	=	ゥ	. 4	(7	0	%	形	液)	200 • 2	
7	ン	ŧ	=	7	水	(2	8 %	A	S 8	Œ)	,					30 ■ @	

10 とする 上記定者液及び原白定着液について、そのまま のものを比較用とし、一部には例示化合物A-1 ~ A ~ 7 をそれぞれ 4 g/g の割合で添加し、各 8

種の試料を作った。これらの液はアンモニウム水

水で14 とし、水酸化カリウム及び20%硫酸で pH 8.0に 調整した。

上記安定破について、そのままのものを比較用 とし、一部には例示化合物A-1~A-7をそれ ぞれ3g/Lの割で添加し、各8種の試料を作った。

これらの安定液は、KOH又は20%硫酸で、pH 8.0となる様に餌整し、それぞれの液に、カルシ ウムイオンを100pps添加して放置した。この結果、 何も加えない比較用のものは、2日で沈澱が生じ 表面に浮遊物が発生したが、例示化合物 A ー l ~ A - 5 を添加したものは10日後でも何ら異常が認 められなかった。更に、黴の発生についても効果 が認められた。

実施例5

写真用に一般的に用いることが知られているキ レート剤、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)。 ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)。N-ヒ ドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸(HED TA)、例示化合物A-1及びA-2について、 OECD化学品テストガイドラインの301C毎正NI

-349-

3 = 4

特開平4-62545 (8)

T!試験(1)(1981年5月12日採択)に従って生分解性度を求めた。

この際、例示化合物 A - 1 の生分解度を100と した時の相対分解度を求め結果を表3に示す。

表 3

キレート剤	生分解度(%)
EDTA	2
DTPA	1
HEDTA	4
例示化合物 A-]	100
" A-2	97

上記表3より、本発明のキレート剤は生分解性が極めて良好であるのに対して、EDTA, DTPA及びHEDTAは殆ど分解せず、地球環境保護の立場から本発明のキレート剤は極めて好ましいものであることが判る。

〔発明の効果〕

本発明の写真用処理剤組成物を用いるときは、次のような優れた効果がある。

(1) 金属イオンの作用による処理液中の有効成の酸化や分解がなく、長期に亙って処理液の効力を持続させ、常に一定の処理結果が得られる。

(2) 金属イオンが処理液中に存在又は混入して も、沈澱やスラッジの発生がなく、フィルターの 目詰まりや被処理物である写真感光材料面を汚染 することがない。

(3) 生分解性が極めて良好で、地球環境保護の面で好ましい。

出額人 コニカ株式会社